

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29724

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号C 0 9 D 5/08  
7/12  
C 2 3 F 11/00

F I

C 0 9 D 5/08  
7/12  
C 2 3 F 11/00Z  
D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-36264  
(22)出願日 平成10年(1998)2月18日  
(31)優先権主張番号 特願平9-123813  
(32)優先日 平9(1997)5月14日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000230054  
日本ベイント株式会社  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
(72)発明者 金井 洋  
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内  
(72)発明者 島倉 俊明  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内  
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 防錆コーティング剤および防錆処理方法

(57)【要約】

【課題】 クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価でノンクロムの防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供する。

【解決手段】 防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物中に、0.2～50gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～5gのリン酸イオンを含有する。また防錆コーティング剤はまた、更に水分散性シリカを10～500g含有する。更に、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記の防錆コーティング剤をコーティングする防錆処理方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性樹脂および水を主成分とする組成物1リットル中に、0.2～50gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～5gのリン酸イオンを含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項2】 10～500gの水分散性シリカを更に含有する請求項1記載の防錆コーティング剤。

【請求項3】 亜鉛系被覆鋼または無被覆鋼に請求項1または2に記載の防錆コーティング剤をコーティングすることを特徴とする防錆処理方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の防錆コーティング剤でコーティングされていることを特徴とする防錆処理金属材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属材料、特に亜鉛メッキ鋼板の表面処理組成物および表面処理方法に関するものであり、金属材料に十分な耐食性を付与する防錆剤を提供する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛メッキ鋼板および合金化亜鉛メッキ鋼板は、海水等の塩分を含む雰囲気または高温多湿の雰囲気では、表面に白錆が発生し外観を著しく損ねたり、素地鉄面に対する防錆力が低下したりする。

【0003】白錆発生防止には、従来よりクロメート系の防錆処理剤が多用されており、例えば特開平3-131370号公報には、オレフィン- $\alpha$ , $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸共重合樹脂ディスパーションに水分散性クロム化合物と水分散性シリカを含有させた樹脂系処理剤が開示されている。

【0004】しかしながら、上記のようなクロム含有樹脂系処理剤といえども、その耐食性は、必ずしも十分ではなく、塩水や高温多湿の雰囲気長時間晒されると白錆が発生する。近年ではノンクロム防錆処理剤の要望が高まっている。

【0005】発明者らは、硫化物イオンが亜鉛と反応して安定なZnS皮膜を形成することを見つけ、すでに特開平8-239776号公報、特開平8-67834号公報に硫化物や硫黄を用いたノンクロム防錆処理剤を開示している。

【0006】しかしながら、硫化物の中には、特有な臭気を持つものがあがり、取り扱いには必ずしも容易ではなかった。

【0007】また、イオウ原子を含み臭気も毒性もないトリアジンチオール化合物を用いた防錆処理剤も提案されている。例えば、特開昭53-31737号公報の「水溶性防食塗料」には、ジチオール-ストリアジン誘導体を添加した水溶性防食塗料が開示されている。

【0008】また、特開昭61-223062号公報の「金属との反応性エマルジョン」には、チオカルボニル基

2

含有化合物と、水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して得られる金属との反応性エマルジョンが開示されている。

【0009】しかしながら、上記特開昭53-31737号公報に開示された水溶性防食塗料は、軟鋼、銅、真ちゅう、銅線などの防食を目的とするものであり、特に基材が銅や真ちゅうの場合により密着し易いように調製されている。従って、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

10 【0010】また、上記特開昭61-223062号公報に開示された反応性エマルジョンも、銅、ニッケル、鉛、コバルト、アルミニウム等およびその合金と反応するエマルジョンであるため、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【0011】本発明者は亜鉛系メッキ鋼板の防錆にも有効なトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を研究し、特開平9-25577号に記載したトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を開示している。しかし、トリアジンチオールは高価な化合物であり、より安価な防錆処

20 理剤が望まれていた。

【0012】クロムを含有せず、トリアジンチオールも使用しない亜鉛または亜鉛合金の表面処理方法として、特開昭54-71734号公報と特開平3-226584号公報が挙げられる。特開昭54-71734号公報はミオイノシトールの2～6個の結り合んだ酸エステル又はその塩類を0.5～100g/lと、チタン非化合物及びジルコニウム非化合物の群より選ばれた1種又は2種以上を金属換算で0.5～30g/lと、チオ尿素又はその誘導体1～50g/lとを含有する水溶液で亜鉛又は亜鉛合金を表面処理する事の特徴とする亜鉛又は亜鉛合金の表面処理法である。この技術は亜鉛表面に保護層としての不動態皮膜を形成するためにチタン非化合物またはジルコニウム非化合物を必要としている。また特開平3-226584号公報は、 $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ の1種又は2種を0.02g/l以上と、アンモニアと1級アミン基を有する化合物の1種または2種を有するpH5～10の水溶液である表面処理剤を開示している。これは塗装密着性および塗装後の耐食性をコバルトまたはニッケルの析出によって付与するために、 $\text{Ni}^{2+}$ および/または $\text{Co}^{2+}$

30 を必要としている。上記のように金属イオンを含有する処理剤は廃水処理時の負荷が大きくなる等の不都合があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の課題に鑑みたものであり、その目的は、クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価でノンクロムの亜鉛または亜鉛合金メッキ鋼板に有効な防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供することである。また、ノンクロムの防錆処理された耐食性に優れた防錆処理金属材料を提供することである。

3

【0014】

【課題を解決するための手段】 前述した目的を達成するために、本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50g のチオカルボニル基含有化合物および、1～50g のリン酸イオンを含有する。またもう一つの態様では本発明に係る防錆コーティング剤は、上記組成物に更に 10～500g の水分散性シリカを含有する。

【0015】更に、本発明に係る防錆処理方法は、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記防錆コーティング剤をコーティングする処理方法である。

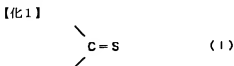
【0016】また、本発明に係る防錆処理金属材料は、上記防錆コーティング剤でコーティングされている金属材料である。

【0017】一般に防錆処理コーティング剤として有効であるためには、(1)腐食液の浸透を防止すること、(2)防錆膜の金属素地への密着性を有すること、(3)防錆イオン等による金属表面の不働態化を図ること、(4)防錆膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を有すること等を満たす必要がある。これらのいずれかが不十分な場合には、防錆性を発揮することができない。従来の防錆剤のクロム化合物は、主に(3)の不働態化に優れていた。ここで、不働態化とは、金属または合金が、化学的あるいは電気化学的に活性状態となる環境中にあるにも拘らず、不活性を保持する状態になることをいう。

【0018】硫化物は、クロム酸と同様、金属表面に吸着し易く、また酸化能力にも優れているために、金属表面を不働態化させることができる。従って、硫化物の 1 つであるチオカルボニル基含有化合物は、亜鉛メッキの白錆防止効果を有する。

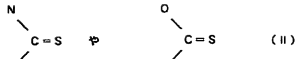
【0019】更に、チオカルボニル基含有化合物は、水性樹脂を含む防錆コーティング剤にリン酸イオンと共に添加されると、その防錆効果が著しく向上し、従来のクロム含有樹脂系防錆剤より優れた防錆コーティング剤が得られる。これは、チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンとの相乗作用により防錆効果が発揮されるからであると推定される。すなわち、(1)チオカルボニル基含有化合物におけるチオール基のイオンは、防錆コーティング塗布時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて、防錆効果を発揮すると推定される。本来硫黄原子は亜鉛と配位結合を形成しやすいが、チオカルボニル基

(式I)



を有する化合物は、式 (II)

【化2】

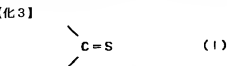


※のように窒素原子や酸素原子を同時に有するものが好ましい。これらの化合物では窒素原子や酸素原子も亜鉛と配位結合を形成することができるため、特にこれらの原子を同時に有するチオカルボニル化合物では亜鉛表面にキレート結合を形成し易くなり、チオカルボニル化合物が亜鉛表面に強固に吸着することが可能である。不活性な亜鉛表面のサイト (例えば酸化物の表面) には、チオカルボニル基含有化合物は吸着されないが、このような不活性な面に対しては、リン酸イオンが作用して、リン酸亜鉛を形成し、活性な面を形成する。このように活性化された面にチオカルボニル基含有化合物が吸着するので、亜鉛の表面全体に防錆効果を発揮すると推定される。また、(2)チオカルボニル基含有化合物も、リン酸イオンも、樹脂皮膜の架橋促進剤として作用する。両者の相乗作用により、樹脂皮膜のマイクロポアを少なくして、水や塩素イオン等の有害イオンを効率よく遮断することができると推定される。

【0020】注目すべきことに、上記のチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンの共存による優れた防錆作用に加えて、これに水分散性シリカを添加すると更に防錆作用が促進されることが発見された。

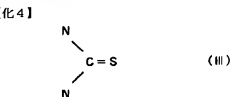
【0021】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物系防錆コーティング剤について詳述する。本発明においてチオカルボニル基含有化合物とは、チオカルボニル基 (I)



を有する化合物をいうが、更に、水溶液中や酸またはアルカリの存在下の条件においてチオカルボニル基含有化合物を放出することのできる化合物も含むことができる。

【0022】チオカルボニル基含有化合物の代表例としては、式 (III)

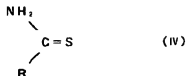


で表されるチオ尿素およびその誘導体等、例えばメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオベンタール、チオカルバジド、チオカルバジン類、チオシアンル酸類、

\*

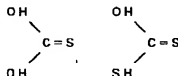
チオヒダントイン、2-チオウラム、3-チオウラゾール等；式 (IV)

【化5】



で表されるチオアミド化合物、例えばチオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオカルボスチル、チオサッカリン等；式 (V)

【化6】



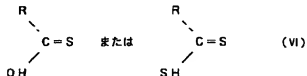
で表されるチオ炭酸類；その他式 (I) 構造を有する化合物、例えばチオクマゾン、チオクモチアゾン、チオニンプルー、チオピロン、チオピリン、チオベンゾフェノン等が例示できる。上記の中で直接水中に溶解しないものは、アルカリ溶液中で一旦溶解させた後、防錆コーティング剤中に配合する。

【0023】本発明に係る防錆コーティング剤に更に、水性樹脂および水を主成分とする全組成物1リットル中に10～500gの水分散性シリカを添加することにより耐食性が一層向上する。しかも耐食性に加えて乾燥性、耐擦傷性、塗膜密着性をも改良することができる。本発明において水分散性シリカとは、微細な粒径を有するため水中に分散させた場合に安定に水分散状態を保持でき半永久的に沈降が認められないような特性を有するシリカを総称して言うものである。上記水分散性シリカとしては、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、「スノーテックスN」(日産化学工業社製)、「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)等の市販のシリカゲル、又は市販のエアロジル粉末シリカ粒子等を用いることができる。

【0024】本発明の防錆コーティング剤には水性樹脂が含まれる。本発明において水性樹脂とは、水溶性樹脂の他、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態のものを含めていう。このような水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリ

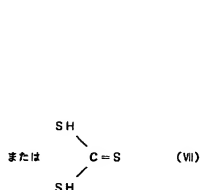
\* で表されるチオアルデヒド化合物、例えばチオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒド等；式 (VI)

【化7】



で表されるカルボチオ酸類、例えばチオ酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸等；式 (VII)

【化8】



※ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂等を例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂はポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、および両者の混合樹脂系である。上記水性樹脂は2種以上を混合して使用してもよい。

【0025】本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂(水溶性樹脂、水分散性樹脂を含む)が固形分で1～80重量部、水99～20重量部、チオカルボニル基含有化合物を水性樹脂および水の合計量1リットル中に0.2～50g、好ましくは0.5～20g、リン酸イオンを0.1～5g/l含有し、pHが3～12の範囲に調整されている。好ましくは更に水分散性シリカを10～500g/l、好ましくは100～400g/l含有する。ここで、チオカルボニル含有化合物が0.2g/l未満の場合には、耐食性は不十分となり、一方50g/lを超えると、耐食性が飽和して不経済となるだけでなく、使用する水性樹脂によっては樹脂がゲル化して塗布不能となる。

【0026】また、リン酸イオンは、金属素地表面にリン酸塩層を形成させ、不働態化させると共に、水性樹脂由来の樹脂皮膜の架橋反応を促進させ、緻密な防錆膜を形成するため、防錆性が更に向上する。リン酸イオンの含有量が0.1g/l未満の場合には、防錆効果が十分に発揮されず、一方5g/lを超えたとくえって防錆性が低下したり、樹脂がゲル化したりして、防錆コーティング

剤の製品としての貯蔵安定性が悪くなる。上記水分散性シリカの含有量は、上記防錆コーティング剤1リットル中に、10～500gであることが好ましく、含有量が10g未満の場合には耐食性の向上効果が不充分であり、一方500gを超えると耐食性が悪化して不経済となる。

【0027】更に、本発明に係る防錆コーティング剤には、防錆添加剤が添加されている。防錆添加剤としては、水分散性シリカ等が挙げられる。

【0028】また、本発明に係る防錆コーティング剤は、更に他の成分が配合されていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤等を挙げることができる。また、水性樹脂とシリカ粒子、顔料との親和性を向上させ、更に水性樹脂と亜鉛又は鉄のリン酸化物層との密着性を向上させるためにシランカップリング剤を配合してもよい。上記顔料としては、例えば酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、カオリンクレイ、カーボンブラック、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )等の無機顔料や、有機顔料等の各種着色顔料等を用いることができる。

【0029】上記シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0030】本発明に係る防錆コーティング剤には、水性樹脂の造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために、溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のもの等を挙げることができる。

【0031】本発明において、上記防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼または無被覆鋼用防錆コーティング剤として使用して亜鉛被覆鋼または無被覆鋼の防錆処理を行うことができる。上記防錆処理は、上記本発明の防錆コーティング剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後上記本発明の防錆コーティング剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0032】上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、50～250℃である。50℃未満であると水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、水性樹脂の熱分解等が生じるので、SST性、耐水性が低下し、また外観も黄変するので、上記範囲に限定される。好ましくは70～100℃である。塗布後に被塗物を熱風で加熱し、乾燥させる場合の乾燥時間は、1秒～5分が好ま

しい。

【0033】上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗装膜厚は、乾燥膜厚が0.1μm以上であることが好ましい。0.1μm未満であると、防錆力が不足する。一方乾燥膜厚が厚すぎると、塗装下地処理としては不経済であり、塗装にも不都合であるので、より好ましくは0.1～20μmである。更に好ましくは0.1～10μmである。しかし、水性防錆塗料として使用する場合に、膜厚は0.1μm以上であればよい。

【0034】上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等によって塗布することができる。

【0035】本発明の防錆コーティング剤によってコーティングされる材としては、上述したように亜鉛被覆鋼または無被覆鋼である。

【0036】また、本発明の防錆コーティング剤は、上記のように塗装下地処理剤及び水性防錆塗料として使用できると共に、いわゆる一次防錆剤としても適用し得る。

更に、コイルコーティングの分野での亜鉛メッキ鋼板の潤滑膜の下地処理や塗装下地処理に利用できるだけでなく、本防錆剤にワックスを添加することにより潤滑鋼板用の潤滑防錆剤としても利用できる。

【0037】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0038】なお、以下の実施例において耐食性の評価は次の方法により行った。

〔評価方法〕

(A) 防錆性

a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤(固形分20重量%)を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材に実施例1と同様にバーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。

【0039】b) 耐SST性試験

5%の食塩水を35℃で被塗物の塗装面に噴霧し、48時間後(溶融亜鉛メッキ板を用いた実施例1～10および比較例1～5)または240時間後(電気亜鉛メッキ板を用いた実施例11～33および比較例5～8)の白錆の程度を10点満点で評価した。電気亜鉛メッキ板の場合は平面部とエリクセン7mm押出加工部の両方について評価を行った。また評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：10点と8点の間

8点：僅かに白錆発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に白錆発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に白錆発生

9

## 【0040】c) 耐湿性 (耐温水試験)

40℃恒温水中に20日間浸漬後、白錆の発生の程度を10点満点で評価した。評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：1点と6点の間

8点：僅かに塗膜に膨れ発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に膨れ発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に膨れ発生

## 【0041】(B) 上塗着性

## a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤 (固形分20重量%) を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材に実施例11と同様にバーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。乾

10点：異常なし

9点：測定した基盤目のうち剥離した割合が10%以下。

8点： 20%以下。

7点： 30%以下。

6点： 40%以下。

5点： 50%以下。

4点： 60%以下。

3点： 70%以下。

2点： 80%以下。

1点： 90%以下。

0点 90%より大。

## 【0043】c) 2次密着試験

試験板を沸水中に30分浸漬後、1次試験と同様の試験および評価を実施した。

【0044】以下の実施例および比較例において、濃度表現 (g/l) は水性樹脂と水の合計量1リットル中に含有される各成分の量 (g) を意味する。

## 実施例 1

純水に、ポリオレフィン系樹脂 (「ハイテックS-7024」、東邦化学 (株) 製) を樹脂固形分濃度が20重量%になるように添加し、更にチオ尿素を5.0g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が1.25g/lになるように溶かし、最後に水分散性シリカ (「スノーテックスN」、日産化学工業社製) を25g/l添加した後、ディスペーで30分間攪拌分散させ、pH8.0となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を板温80℃となるように予め加熱した (塗装前加熱) 市販の溶融亜鉛メッキ鋼板 (Z-27、日本テストパネル社製、70×150×1.6mm)

a) にバーコート#5で乾燥膜厚が2～3μmとなるように塗布し乾燥させた。溶融亜鉛メッキ鋼板は、スコッチブライトで表面を研磨した後、アルカリ脱脂剤 (「サーフクリーナー-53」、日本ペイント社製) で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。評価結果を表1に示

(6)

10

\* 乾燥後、スーパーラック100 (日本ペイント社製; アクリルメラミン塗料) を乾燥膜厚20μmとなるようにバーコートで塗布したの150℃で20分間乾燥させて上塗密着試験板を作製した。

## 【0042】b) 1次密着試験

基盤目：基盤目1mmのカットを入れた部分のテープ剥離性を評価し、それを下記の基準で10点満点で評価した。

エリクセン7mm：エリクセンで7mmまで押出加工し

10 した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。

基盤目+エリクセン7mm：基盤目1mmのカットを入れた部分をエリクセンで7mmまで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。評価基準は下記のものとした。

※す。

## 【0045】実施例 2

30 チオ尿素の添加濃度を5.0g/l、リン酸イオン添加濃度を0.1g/lとしたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

## 【0046】実施例 3

チオ尿素の添加濃度を0.2g/l、リン酸イオン添加濃度を5.0g/lとしたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

## 【0047】実施例 4～10

40 水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度を表1に記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

## 【0048】比較例 1

ポリオレフィン系樹脂「ハイテックS-7024」100重量部、「スノーテックスN」140重量部 (固形分) およびクロム酸ストロンチウム5重量部を配合したクロム酸含有タイプ樹脂系防錆剤を使用した以外は実施例1と同様に市販の溶融亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例1と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表1に示す。

## 【0049】比較例 2～5

※50

水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、  
およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度を表1に  
記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行 \*

\* った。評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	水性樹脂の種類 (混合固形分比率)	防錆コーティング剤の組成				評価結果	
		チオカルボニル基含有化合物		リン酸イオン (g/l)	メチルメタクリレート (g/l)	耐水性	耐薬性
		化合物名	(g/l)				
実施例	1	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	5.0	1.25	25	10
	2	ポリオレフィン系樹脂	"	50.0	0.1	25	10
	3	ポリオレフィン系樹脂	"	0.2	5.0	25	10
	4	ポリオレフィン系樹脂/ ポリオレフィン系樹脂(1/1)	"	1.0	2.5	25	10
	5	ポリオレフィン系樹脂/ ポリオレフィン系樹脂(1/1)	1,3-ジフェニル-2-チオ尿素	1.0	2.5	25	10
	6	ポリオレフィン系樹脂/ ポリオレフィン系樹脂(1/1)	2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジチオ尿素	1.0	2.5	25	10
	7	ポリオレフィン系樹脂/ ポリオレフィン系樹脂(1/1)	1,3-ジフェニル-2-チオ尿素	1.0	2.5	25	10
	8	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	5.0	2.5	25	10
	9	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	2.5	2.5	25	10
	10	ポリオレフィン系樹脂	チオ安息香酸	2.5	1.25	25	10
比較例	1	チオカルボニル基含有化合物 防錆剤	-	-	-	140	6
	2	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	0.1	1.25	25	6
	3	ポリオレフィン系樹脂	"	70	10	25	-
	4	ポリオレフィン系樹脂	"	2.5	0.05	25	5
	5	ポリオレフィン系樹脂	無添加	-	1.25	25	5

註)・比較例3は、ゲル化し評価不能であった。

・「スノーテックスN」：水分散性シリカ（日産化学工業社製）

・配合量の単位（g/l）は水性樹脂および水の合計1リットルに含有される量を意味する。

【0051】表1中の水性樹脂は次の市販品を使用した：

ポリオレフィン系樹脂：「ハイテックスS-7024」（東邦化学（株）製）

ただし、実施例10のみ「PC2200」（昭栄化学（株）製）

ポリウレタン系樹脂：「ポントイターHUX-320」（旭電化（株）製）

アクリル系樹脂：「EM1220」（日本ペイント（株）製）

エポキシ系樹脂：「ポリゾール8500」（昭和高分子（株）製）

ポリエステル系樹脂：「ペスレジンA-124G」（高松油脂（株）製）

#### 【0052】実施例11

純水に、ポリオレフィン系樹脂（「ハイテックスS-7024」、東邦化学（株）製）とポリウレタン樹脂（「ポントイターHUX-320」（旭電化（株）製））を樹脂固形分合計の濃度が20重量%になるように固形分で1:1（重量比）の割合で混合して添加し、更にチオ尿素を5.0g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が2.5g/lとなるように溶かし、最後に水分散性シリカ（「スノーテックスN」、日産化学工業社製）を300g/l添加した後、ディスペーで30分間攪拌分散させ、pH8.0となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を、1次防錆性 ※50

※および上塗密着性について評価するため、上記評価方法のところで記載したようにして、市販の電気亜鉛メッキ鋼板（EP-MO、日本テストパネル社製、70×150×0.8mm）に塗布し乾燥させた。電気亜鉛メッキ鋼板は、アルカリ脱脂剤（「サーフクリーナー53」、日本ペイント社製）で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。評価結果を表2に示した。

#### 【0053】実施例12～33

実施例11において、チオカルボニル基含有化合物の種類および、リン酸イオンおよび水分散性シリカ「スノーテックスN」の添加量を表2および表3に記載のようにそれぞれ変えた以外は実施例11と同様にして防錆処理した電気亜鉛メッキ鋼板を得、同様にして防錆性および上塗密着性の評価を行った。評価結果を表2および表3に示した。

#### 【0054】比較例6

ポリオレフィン系樹脂「ハイテックスS-7024」100重量部、「スノーテックスN」70重量部（固形分）およびクロム酸ストロンチウム5重量部を配合してなるクロマト含有タイプ樹脂系防錆剤を使用した以外は実施例1と同様にして市販の電気亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例11と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表3に示す。

#### 【0055】比較例7

乾燥時のクロマト付着量が50mg/m<sup>2</sup>となるように反応型クロマト処理（「サーフジント1000」；日

本ペイント(株)製)に60℃で10秒浸漬後ロールし  
ばりをし、70℃で20秒間乾燥させ評価した。結果を  
表3に示した。

# 【0056】比較例 8

実施例11において、チオカルボニル基含有化合物を添 \*

\* 加せず、且つ「スノーテックスN」の添加量を30g/  
lに変わった以外は実施例11と同様にして評価した。結  
果を表3に示した。

# 【0057】

【表2】

	水性樹脂組成 (混合樹脂成分比率) 樹脂系樹脂(1/1)	防錆コーティング剤の組成				1次防錆性		上塗密着性			
		樹脂名	含有化合物 (g/l)	樹脂量 (g/l)	平均値 E r 腐	1次	2次				
		含有化合物 (g/l)	樹脂量 (g/l)	-H (g/l)	平均値 E r 腐	密着 E r	密着 E r	密着 E r	密着 E r		
実 施 例	11	チオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	12	1,3-ジフェニル-2-チオ炭素	5.0	1.25	300	10	9	10	10	10	10
	13	1,3-ジフェニル-2-チオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	14	ジブチルチオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	15	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
例	16	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	17	ジブチルチオ炭素	5.0	1.25	100	10	9	10	10	9	9
	18	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	1.25	100	10	9	10	10	9	9
	19	N-メチル-2-チオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	20	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	21	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	9	9	10	10	9	9
	22	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	23	ジブチルチオ炭素-パート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	24	チオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
	25	チオ炭素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10

1) 240時間

# 【0058】

【表3】

		防錆コーティング剤の組成				1次防錆性		上塗密着性							
		94412に基き化合物		94412に基き化合物	94412に基き化合物	耐SST <sup>1)</sup>	1次		2次						
		化合物名		(g/l)	94412に基き化合物	(g/l)	平均値	E r	基準	E r	基準	E r	基準	E r	基準
		チオ炭素		(g/l)	1.25	50	9	8	10	10	10	10	10	10	10
実施例	26	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	27	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	28	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	29	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	30	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	31	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	32	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	33	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	34	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	35	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
比較例	7	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	8	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物
	9	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物	94412に基き化合物

1) 240時間

【0059】これらの結果から、本発明のチオカルボ  
ニル基含有化合物およびリン酸イオンを含有する防錆コー  
ティング剤、また更にこれに水分散性シリカを配合した  
防錆コーティング剤、および防錆処理方法によれば、従  
来のクロレート系に比べ耐食性、防錆性が著しく向上す  
ることが明瞭である。

# 【0060】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るチオカルボ  
ニル基含有化合物系の防錆コーティング剤、防錆処理方  
法によれば、水性樹脂に毒性の少ないチオカルボニル基

※含有化合物とリン酸イオン、またはこれに更に水分散性  
シリカを組み合わせて配合することにより、従来のクロメ  
ート含有水性樹脂系防錆剤よりも優れた防錆性を発揮す  
る。従って、低公害かつ防錆能に優れたノンクロム防錆  
コーティング剤を提供することができる。また、本発明  
に係るチオカルボニル基含有化合物系防錆コーティング  
剤、また更にこれに水分散性シリカを配合した防錆コー  
ティング剤をコーティングした防錆処理金属材は、上記  
同様の理由で防錆能に優れた皮膜が形成されているの  
で、錆の発生を抑制することができる。